

(19)



Europäisches Patentamt  
European Patent Office  
Office européen des brevets



(11)

**EP 0 832 853 A2**

(12)

**EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG**

(43) Veröffentlichungstag:  
01.04.1998 Patentblatt 1998/14

(51) Int Cl.<sup>6</sup>: C02F 1/72, C02F 11/14

(21) Anmeldenummer: 97810674.8

(22) Anmeldetag: 17.09.1997

(84) Benannte Vertragsstaaten:  
AT BE CH DE DK ES FI FR GB GR IE IT LI LU MC  
NL PT SE  
Benannte Erstreckungsstaaten:  
AL LT LV RO SI

(71) Anmelder: Ciba Specialty Chemicals Holding Inc.  
4057 Basel (CH)

(72) Erfinder: Malisz, Jacek  
79639 Grenzach-Wyhlen (DE)

(30) Priorität: 26.09.1996 DE 19639716

**(54) Verfahren zur Behandlung von Schlämmen bei der biologischen Abwasserreinigung**

(57) Beschrieben wird ein Verfahren zur Beseitigung unerwünschter Gerüche und/oder zur Verbesserung der Filtrierbarkeit von Schlämmen, die bei der bio-

logischen Abwasserreinigung anfallen. Die Schlämme werden in wässriger Dispersion mit H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> und einem Eisen(II)-salz vermischt.

**EP 0 832 853 A2**

## Beschreibung

Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist ein Verfahren zur Beseitigung unerwünschter Gerüche und/oder zur Verbesserung der Filtrierbarkeit von Schlämmen, die bei der biologischen Abwasserreinigung anfallen.

Bei der üblichen biologischen Abwasserreinigung in Belebungsbecken gelangt das Wasser-Schlamm-Gemisch im Anschluss an die Belebungsstufe in ein Nachklärbecken, an dessen Boden sich der Schlamm absetzt, der zum grössten Teil aus Mikroorganismen besteht. Dieser Schlamm wird dann abgetrennt und in geeigneter Weise weiterbehandelt. Aus technischen oder ökonomischen Gründen ist oft eine sofortige Entsorgung des Schlammes, z.B. durch Verbrennung, nicht möglich, so dass dieser über einige Tage oder Wochen gelagert werden muss. Dabei ergeben sich zuweilen grosse Probleme wegen des Auftretens unerwünschter und/oder giftiger Gerüche, die u.a. von der Bildung von Schwefelwasserstoff und Merkaptanen aus Schwefelverbindungen herrühren. Zudem kann der Schlamm nach längerem Stehen häufig nicht durch Filtrieren oder Zentrifugieren weiter entwässert werden, so dass die Kosten für die Verbrennung beträchtlich ansteigen.

Der vorliegenden Erfindung lag die Aufgabe zugrunde, diese Probleme durch geeignete Massnahmen zu vermindern oder ganz zu beseitigen.

Es wurde nun gefunden, dass durch eine Behandlung des Schlammes mit einer wässrigen Lösung, enthaltend eine Sauerstoff abspaltende Verbindung, insbesondere  $H_2O_2$ , und ein Metallsalz, insbesondere ein Eisen(II)-salz, die genannten Probleme gelöst werden können. Die Gerüche, insbesondere nach Schwefelwasserstoff oder Merkaptanen, werden durch diese Behandlung beseitigt und treten überraschenderweise auch bei weiterem Stehen des Schlamms während mehrerer Tage nicht wieder auf. Ausserdem ist der Schlamm nun gut filtrierbar und kann durch Sedimentieren, Zentrifugieren oder Filtrieren leicht auf einen Feststoffgehalt von ca. 20 - 40 % aufkonzentriert werden.

Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist somit ein Verfahren zur Behandlung von Schlämmen, die bei der biologischen Abwasserreinigung anfallen, das dadurch gekennzeichnet ist, dass man die Schlämme ohne zu heizen in wässriger Dispersion mit  $H_2O_2$  und einem Eisen(II)-salz vermischt.

Das Verfahren eignet sich für Schlämme aus der biologischen Abwasserreinigung sowohl von Industrieabwässern als auch von Abwässern aus Haushalten. Insbesondere eignet es sich für die Behandlung von Abwässern, die Schwefelverbindungen, beispielsweise aromatische Sulfonsäuren, oder Fäkalien enthalten.

$H_2O_2$  wird im erfindungsgemässen Verfahren zweckmässigerweise als wässrige Lösung eingesetzt, vor allem als Lösung, enthaltend 30 bis 50 Gew.-%  $H_2O_2$ . Die benötigte Menge lässt sich leicht anhand von relativ einfachen Versuchen ermitteln. Im allgemeinen verwendet man zwischen 5 und 100 Liter einer 30 bis 50 % igen wässrigen  $H_2O_2$ -Lösung pro  $m^3$  Schlamm. Vorzugsweise verwendet man zwischen 10 und 70 Liter einer 30 bis 40 % igen wässrigen  $H_2O_2$ -Lösung pro  $m^3$  Schlamm.

Als Eisen(II)-salze kommen anorganische oder organische Salze in Frage, beispielsweise Eisen(II)-chlorid, -nitrat, -sulfat, -acetat oder -formiat, wobei Eisen(II)-sulfat besonders bevorzugt ist. Die Eisensalze werden bevorzugt als wässrige Lösung dem Schlamm zugesetzt. Die Menge an Eisensalz richtet sich nach der erforderlichen Menge an  $H_2O_2$ . Normalerweise setzt man zwischen 0,01 und 1 Mol, vorzugsweise zwischen 0,05 und 0,2 Mol Eisensalz pro Mol  $H_2O_2$  ein.

Die Lösung des Eisensalzes und die  $H_2O_2$ -Lösung werden vorzugsweise unmittelbar nacheinander zu dem Schlamm zudosiert, wobei kontinuierliche oder diskontinuierliche Reaktionsführung möglich ist. Der Schlamm wird während der Zugabe durch geeignete Vorrichtungen verrührt oder vermischt. Vorzugsweise verwendet man dazu einen statischen Mischer.

Während der Behandlung sollte der pH-Wert der Reaktionsmischung zwischen 2 und 6 liegen. Erforderlichenfalls wird dieser pH-Wert durch Zugabe einer geeigneten anorganischen oder organischen Säure, insbesondere von Schwefelsäure eingestellt. Selbstverständlich kann die pH-Einstellung mit verunreinigter Säure, die sowieso entsorgt werden muss, erfolgen. Es hat sich als günstig erwiesen, wenn die ggf. erforderliche Säure gleichzeitig zusammen mit der Lösung des Eisensalzes zugegeben wird.

Die Temperatur sollte zwischen etwa 10 und 38 °C, vorzugsweise zwischen 15 und 30 °C liegen. Dazu ist kein Aufheizen erforderlich, da während der Reaktion Wärme entsteht.

Die Dauer der Behandlung hängt u.a. von der Zusammensetzung und Beschaffenheit des Schlammes, der Temperatur und der Konzentration an  $H_2O_2$  und Eisensalz ab. Eine Reaktionszeit zwischen 5 und 60 Minuten ist normalerweise ausreichend.

Die Reaktion kann in offenen Gefässen stattfinden, wird wegen der unerwünschten Gerüche der Schlämme jedoch vorzugsweise in geschlossenen Reaktoren durchgeführt. Da die Reaktion exotherm verläuft, ist keine Heizung erforderlich.

Vorzugsweise arbeitet man in einem adiabatischen Rohrreaktor, der mit einer Pumpe zur Förderung des Schlamms, Vorrichtungen zur Zugabe von  $H_2O_2$  und Eisen(II)-Salz sowie einer Vorrichtung zum Vermischen des Schlamms mit den Chemikalien ausgestattet ist, beispielsweise einem Rührer oder Mischer.

Nach der Reaktion sind die Gerüche verschwunden und treten auch nach mehrtägigem Stehen nicht wieder auf.

Die Zellmembranen der Mikroorganismen werden durch die Behandlung weitgehend zerstört und der Schlamm kann weiter entwässert werden. Bei Verwendung einer Zentrifuge erreicht man einen Feststoffgehalt von etwa 28 bis 36 %, bei Verwendung einer Kammerfilterpresse von etwa 28 bis 40 %. Anschliessend kann der Schlamm auf übliche Weise entsorgt werden, z.B. durch Verbrennung.

Die folgenden Beispiele erläutern die Erfindung, ohne sie darauf zu beschränken.

#### Beispiel 1:

200 ml biologisch aktiver Schlamm aus der Vorklärung, der einen intensiven Geruch nach  $H_2S$  und anderen nicht näher identifizierten Substanzen besitzt, werden in einem Glasbecher vorgelegt und mit einem Magnetrührer gerührt. Dann setzt man eine Lösung von 1,1 g  $FeSO_4 \times 7 H_2O$  in 10 ml 10 %iger Schwefelsäure und anschliessend 4 ml 35 %ige wässrige  $H_2O_2$ -Lösung zu und rührt noch eine Stunde bei Raumtemperatur.

Der Geruch des Schlammes ist völlig verschwunden und tritt auch nach 5-tägigem Stehen bei Raumtemperatur nicht wieder auf. Der Schlamm kann mit einer Zentrifuge auf einen Trockengehalt von 40 % entwässert werden.

Vor der Behandlung mit Eisensalz und  $H_2O_2$  war eine Aufkonzentrierung des Schlammes mit der gleichen Zentrifuge nicht möglich.

#### Beispiel 2:

200 ml Schlamm aus der chemischen Ausfällung einer Mischung aus kommunalen Abwässern und Industrieabwässern, enthaltend u.a. aromatische Sulfonsäuren, der einen intensiven Geruch nach  $H_2S$  und anderen nicht näher identifizierten Substanzen besitzt, werden in einem Glasbecher vorgelegt und mit einem Magnetrührer gerührt. Dann setzt man eine Lösung von 1,1 g  $FeSO_4 \times 7 H_2O$  in 10 ml 10 %iger Schwefelsäure und anschliessend 4 ml 35 %ige wässrige  $H_2O_2$ -Lösung zu und rührt noch eine Stunde bei Raumtemperatur.

Der Geruch des Schlammes ist völlig verschwunden und tritt auch nach 5-tägigem Stehen bei Raumtemperatur nicht wieder auf. Der Schlamm kann nun mit einer Zentrifuge oder durch Filtrieren auf einen Trockengehalt von 40 % entwässert werden.

Vor der Behandlung mit Eisensalz und  $H_2O_2$  war eine Aufkonzentrierung des Schlammes mit der gleichen Zentrifuge nicht möglich.

#### Beispiel 3: (Vergleichsbeispiel)

Bei der analogen Behandlung des gleichen Schlammes wie im Beispiel 2 nur mit der Eisensulfatlösung oder nur mit der  $H_2O_2$ -Lösung wird zwar der Geruch nach  $H_2S$  zunächst beseitigt; er tritt aber nach 5-tägigem Stehen bei Raumtemperatur wieder auf. Der Schlamm kann durch Filtrieren oder Zentrifugieren nicht weiter aufkonzentriert werden.

#### Beispiel 4:

Behandlung von angefaultem Schlamm, folgender Zusammensetzung:

- biologischer Schlamm (ca. 80%)
- aus der Vorklärung der chemischen Abwässer (ca. 20%).

TS-Gehalt 8 bis 10 g/L.

Dieser Schlamm lässt sich nicht durch Zentrifuge/Klärfilterpresse entwässern und entwickelt intensiven, für die Faulprozesse typischen Geruch.

Bedarf an Chemikalien:

Chemikalie	Menge [m <sup>3</sup> ] Schlamm
$H_2O_2$ 35%	20 L
$H_2SO_4$ 10%	50 L
$FeSO_4 \times 7 H_2O$	5,6 kg

## EP 0 832 853 A2

Es wird Abfallschwefelsäure, d. h. verunreinigte, bereits verwendete Schwefelsäure eingesetzt.  
 $\text{FeSO}_4 \times 7 \text{H}_2\text{O}$  und  $\text{H}_2\text{SO}_4$ : Einsatz als 14%-ige Lösung in 10%-iger  $\text{H}_2\text{SO}_4$ .

Durchführung:

In die Saugleitung einer Schlauchquetschpumpe, die aus einem Becken den Schlamm in den Rohrreaktor ansaugt, werden proportional dem Schlammdurchsatz die Chemikalien zudosiert, und zwar zunächst Eisen(II)-Lösung in 10%-iger Schwefelsäure und dann Wasserstoffperoxid.

Der Pumpe sind ein statischer Mischer und ein Rohrreaktor mit einem drucklosen Ausgang in ein Pufferbecken nachgeschaltet.

Reaktordaten	Länge	120 m
	Durchmesser	0,10 m

Reaktionsführung	Durchsatz	6 m <sup>3</sup> /h (Schlamm)
	Verweilzeit ca.	9,5 min
	pH	2 - 3
	Anfangstemp.	5 - 15 °C

Nach der Reaktion wird der behandelte Schlamm auf einem konventionellen Wege mit einer Zentrifuge entwässert. Auf dieser Art werden folgenden Daten erreicht:

TS-Gehalt im Schlamm	28 - 34 %
TS-Gehalt im Zentrat	0,2 - 0,8 g/L

Mit der Methode wurden erfolgreich etwa 6.000 m<sup>3</sup> Schlamm behandelt.

### Beispiel 5:

Behandlung von angefaultem Schlamm folgender Zusammensetzung:

- biologischer Schlamm (ca. 20%)
- aus der Feststoffabtrennung von den Waschwässern und Mutterlaugen (ca. 80%)

TS-Gehalt < 100 g/L

Dieser Schlamm läßt sich nicht durch Zentrifuge/Klärfilterpresse entwässern und entwickelt einen intensiven Geruch, vorwiegend chemischer Art (Merkaptane,  $\text{CS}_2$ ,  $\text{H}_2\text{S}$ , etc.)

Bedarf an Chemikalien

Chemikalie	Menge [m <sup>3</sup> ] Schlamm
$\text{H}_2\text{O}_2$ 35%	50 L
$\text{H}_2\text{SO}_4$ 10%	100 L
$\text{FeSO}_4 \times 7 \text{H}_2\text{O}$	13,6 kg

$\text{FeSO}_4 \times 7 \text{H}_2\text{O}$  und  $\text{H}_2\text{SO}_4$ : Einsatz als 14%-ige Lösung in 10%-iger  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (gebrauchte)

Durchführung: In die Saugleitung einer Schlauchquetschpumpe, die aus einem Becken den Schlamm in den Rohrreaktor ansaugt, werden proportional dem Schlammdurchsatz Chemikalien zudosiert, und zwar zunächst Eisen(II)-Lösung in 10%-iger Schwefelsäure und dann Wasserstoffperoxid.

Der Pumpe sind ein statischer Mischer und ein Rohrreaktor mit einem drucklosen Ausgang in ein Pufferbecken nachgeschaltet.

Reaktordaten	Länge	50 m
	Durchmesser	0,10 m

Reaktionsführung	Durchsatz	5 m <sup>3</sup> /h (Schlamm)
	Verweilzeit ca.	5 min
	pH	2 - 3
	Anfangstemp.	15°C

Nach der Reaktion wird der behandelte Schlamm auf einem konventionellen Wege mit einer Zentrifuge entwässert. Auf dieser Art werden folgenden Daten erreicht:

TS-Gehalt im Schlamm	28 - 36 %
TS-Gehalt im Zentrat	0,2 - 1,2 g/L

Mit der Methode wurden erfolgreich etwa 1.000 m<sup>3</sup> Schlamm behandelt.

#### Patentansprüche

- Verfahren zur Behandlung von Schlämmen bei der biologischen Abwasserreinigung, dadurch gekennzeichnet, dass man die Schlämme in wässriger Dispersion mit H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> und einem Eisen(II)-salz ohne zu heizen vermischt.
- Verfahren gemäss Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass man bei einer Temperatur zwischen 10 und 38 °C, vorzugsweise zwischen 15 und 30 °C arbeitet.
- Verfahren gemäss einem der Ansprüche 1 bis 2, dadurch gekennzeichnet, dass man in einem adiabatischen Rohrreaktor arbeitet.
- Verfahren gemäss einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass man die Schlämme mit 5 bis 100 Liter einer 30 bis 50 % igen wässrigen H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>-Lösung pro m<sup>3</sup> Schlamm behandelt.
- Verfahren gemäss Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, dass man die Schlämme mit 10 bis 70 Liter einer 30 bis 40 % igen wässrigen H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>-Lösung pro m<sup>3</sup> Schlamm behandelt.
- Verfahren gemäss einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, dass man die Schlämme mit 0,01 bis 1 Mol Eisensalz pro Mol H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> behandelt.
- Verfahren gemäss einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, dass man die Schlämme mit 0,05 bis 0,2 Mol Eisensalz pro Mol H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> behandelt.
- Verfahren gemäss einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, dass man als Eisen(II)-salz Eisen(II)-chlorid, -nitrat, -sulfat, -acetat oder -formiat verwendet.
- Verfahren gemäss Anspruch 8, dadurch gekennzeichnet, dass man Eisen(II)-sulfat verwendet.
- Verfahren gemäss einem der Ansprüche 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, dass man das Eisen(II)-salz zusammen mit einer Säure zusetzt.
- Verfahren gemäss einem der Ansprüche 1 bis 10, dadurch gekennzeichnet, dass man bei einem pH-Wert zwischen 2 und 6 arbeitet.
- Verfahren gemäss einem der Ansprüche 1 bis 10, dadurch gekennzeichnet, dass man unerwünschte Gerüche beseitigt und die Filtrierbarkeit der Schlämme verbessert.